

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-252138

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl. H01G 4/12
C04B 35/46
H01G 4/30

(21)Application number : 2001-046065

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.2001

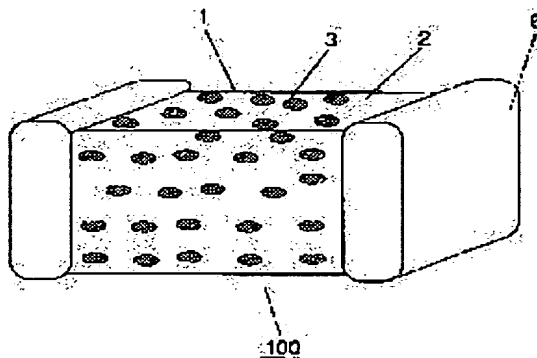
(72)Inventor : MURANO YUICHI
NAGAI NOBUAKI
YAMAMOTO MASUHIRO
KANAYAMA KUMAO

(54) REDUCTION-RESISTANT DIELECTRIC CERAMIC, ITS MANUFACTURING METHOD, AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reduction-resistant dielectric ceramic material, which has high insulation resistance and a large CR product, its manufacturing method, and a laminated ceramic capacitor, which uses the ceramic material, varies less in insulation resistance and endurance reliability, and is superior in characteristics for use in an apparatus of intermediate or of high voltage.

SOLUTION: This reduction-resistant dielectric ceramic material has spots 3 of glass phase whose main component is silica on its surface. This laminated ceramic capacitor 100 is equipped with a base body 1, provided with internal electrode layers between ceramic dielectric layers 2 and a pair of external electrodes, which are provided to the ends of the base body 1 and electrically connected to the internal electrode layers. The internal electrode layer is formed of base metal, and the ceramic dielectric layer 2 is formed of reduction-resistant dielectric ceramic material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-252138

(P2002-252138A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 G 4/12

3 5 8

H 0 1 G 4/12

3 5 8

4 G 0 3 1

3 5 2

3 5 2

5 E 0 0 1

3 6 1

3 6 1

5 E 0 8 2

C 0 4 B 35/46

C 0 4 B 35/46

D

E

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-46065 (P2001-46065)

(22) 出願日

平成13年2月22日 (2001.2.22)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 村野 雄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 永井 伸明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

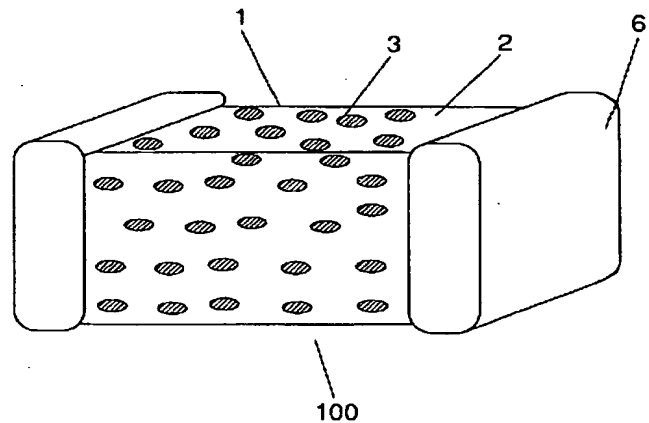
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐還元性誘電体セラミック及びその製造方法、それを用いた積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、絶縁抵抗が高く、C R積が大きい耐還元性誘電体セラミック及びその製造方法を提供すると共に、その耐還元性誘電体セラミックを積層セラミックコンデンサに用いて、絶縁抵抗及び耐久信頼性等のばらつきが小さく、中高圧用として優れた特性を有する積層セラミックコンデンサを提供することを目的としている。

【解決手段】 本発明の耐還元性誘電体セラミックは、表面にシリカを主成分とするガラス相の斑点3を有する構成であり、本発明の積層セラミックコンデンサ100は、セラミック誘電体層2間に内部電極層を備えた基体1と、前記基体1の両端部に設けられ、前記内部電極層と電気的に接続された一対の外部電極とを備え、前記内部電極層が卑金属で構成されると共に、前記セラミック誘電体層2が本発明の耐還元性誘電体セラミックで構成されたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】表面にシリカを主成分とするガラス相の斑点を有することを特徴とする耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 2】前記斑点が $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 3】前記耐還元性誘電体セラミックの主成分が、チタン酸バリウムであることを特徴とする請求項 1、2 いずれか 1 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 4】前記耐還元性誘電体セラミックの焼結助剤成分が、Ca、Ba、Si であることを特徴とする請求項 3 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 5】前記ガラス相は、 $\text{SiO}_2\text{--CaO--BaO}$ であることを特徴とする請求項 4 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 6】前記耐還元性誘電体セラミックが、Dy、Mg、Mn から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属元素を含むことを特徴とする請求項 3～5 いずれか 1 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 7】前記耐還元性誘電体セラミックの主成分が、チタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウムであることを特徴とする請求項 1、2 いずれか 1 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 8】前記耐還元性誘電体セラミックの焼結助剤成分が、Ca、Sr、Si であることを特徴とする請求項 7 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 9】前記ガラス相は、 $\text{SiO}_2\text{--CaO--SrO}$ であることを特徴とする請求項 8 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 10】前記耐還元性誘電体セラミックが、Zr、Co、Mn から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属元素を含むことを特徴とする請求項 7～9 いずれか 1 記載の耐還元性誘電体セラミック。

【請求項 11】主成分のチタン酸バリウム粉末に、Ca、Ba、Si を含有する焼結助剤の粒子径を調整して、混合し、焼成して、表面にシリカを主成分とするガラス相の $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の斑点を析出させることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 12】主成分のチタン酸バリウム粉末に、添加剤として Dy_2O_3 、MgO、 Mn_3O_4 から選ばれる少なくとも 1 種以上の粉末を混合することを特徴とする請求項 11 記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 13】前記焼結助剤はコロイド状態濁液として、前記主成分粉末に混合されることを特徴とする請求項 11、12 いずれか 1 記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 14】前記コロイド状態濁液は、Ca、Ba の酢酸塩水溶液と、Si の金属アルコキシエタノール溶液とを攪拌混合しながらアンモニア水を滴下して作製され

ることを特徴とする請求項 13 記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 15】前記アンモニア水の濃度によって、前記コロイド状態濁液のコロイドの粒子径を調整することを特徴とする請求項 14 記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 16】主成分のチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム粉末に、Ca、Sr、Si を含有する焼結助剤の粒子径を調整して、混合し、焼成して、表面にシリカを主成分とするガラス相の $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の斑点を析出させることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 17】前記主成分のチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム粉末に、添加剤として ZrO_2 、 CoO 、 Mn_3O_4 から選ばれる少なくとも 1 種以上の粉末を混合することを特徴とする請求項 16 記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 18】前記焼結助剤はコロイド状態濁液として、前記主成分粉末に混合されることを特徴とする請求項 16、17 いずれか 1 記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 19】前記コロイド状態濁液は、Ca、Sr の酢酸塩水溶液と、Si の金属アルコキシエタノール溶液とを攪拌混合しながらアンモニア水を滴下して作製されることを特徴とする請求項 18 記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 20】前記アンモニア水の濃度によって、前記コロイド状態濁液のコロイドの粒子径を調整することを特徴とする請求項 19 記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項 21】セラミック誘電体層間に内部電極層を備えた基体と、前記基体の両端部に設けられ、前記内部電極層と電気的に接続された一対の外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサであって、前記内部電極層が卑金属で構成されると共に、前記セラミック誘電体層が請求項 1～10 いずれか 1 記載の耐還元性誘電体セラミックで構成されたことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 22】前記内部電極層を構成する卑金属が、Ni または Ni 合金であることを特徴とする請求項 21 記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 23】前記一対の外部電極に端子をそれぞれ接続し、前記基体及び外部電極と、前記端子の一部とを外装材で埋設したことを特徴とする請求項 21、22 いずれか 1 記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 24】前記一対の外部電極にリード線をそれぞれ接続し、前記基体及び外部電極と、前記端子の一部とを外装材で埋設したことを特徴とする請求項 21、22 いずれか 1 記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気製品、特にACアダプター、スイッチング電源回路、DC-DCコンバータで使用される中高圧用の積層セラミックコンデンサ、特に、内部電極が卑金属から成る中高圧積層セラミックコンデンサに用いられる耐還元性誘電体セラミック及びその製造方法、それを用いた積層セラミックコンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ノート型パソコン、携帯電話等に代表される様に電子機器の軽薄短小化に伴いそれに使用される重要な受動部品の1つであるセラミックコンデンサも従来の円板型から積層型への移行が急速に進み、スイッチング電源回路やDC-DCコンバータ回路、バッテリーチャージャーの小型化及び樹脂モールド化に寄与している。また、信用調査機関のデータによると西暦2005年にはセラミックコンデンサの積層化率は90%を超える事が確実であり、低定格電圧品のみならず中高圧品、更には安全規格品の領域にまで積層化が波及するのは時間の問題である。

【0003】例えば、スイッチング電源回路の1次側スナバ用としては定格電圧が630VDCでJIS規格B特性或いはEIA規格X7R特性を満足する中高圧用積層セラミックコンデンサが多数使用されている。さらに、高周波が負荷される部分においては低発熱のSL特性の高耐圧の積層セラミックコンデンサが使用され、一大市場を形成しつつある。積層セラミックコンデンサは面実装が可能であり、低ESRで半永久的に使用できるため、寿命やESRに問題のある電解コンデンサや面実装ができないフィルムコンデンサに置き換わると思われる。そのため、中高圧で使用される積層セラミックコンデンサの需用はますます伸びると予想される。

【0004】この積層セラミックコンデンサは、セラミック誘電体層と内部電極層が交互に複数積層され、その積層構造の上下に全体の寸法調整と内部気密封止の為の誘電体層が設けられている。内部電極層の電気的接続は、それらの終端部分が露出した両端面に端子電極を設けることによって行い、これら端子電極表面には半田付け実装を容易に且つ支障なく行える様に、Ni鍍金の上にSn鍍金又はSn-Pb系の半田鍍金が層状に施された構造となっている。

【0005】従来から、この様な積層セラミックコンデンサに使用される誘電体組成物は、主成分であるBaTiO₃に数種類の添加物を加えたものが主流であり、例えば特公平3-23504号公報にはBaTiO₃にNb₂O₅とCoOを加えた組成物が開示されており、これによるとNb₂O₅とCoOが静電容量の温度変化率を平坦化する成分として作用し、EIA規格X7R特性を満足することが記載されている。同じく、特公平3-61287号公報にはBaTiO₃にNb₂O₅、CoO、C

eO₂及びZnOを加えた組成物が開示されており、Nb₂O₅とCoOが静電容量の温度変化率を平坦化し、CeO₂は焼成温度を低下し、ZnOは電気特性を改善することが記載されている。しかしながら、上記誘電体組成物は、内部電極としてPd系貴金属の使用を前提としたものであり、特に高積層数高静電容量の品種において原材料コストの面で問題があった。

【0006】これを解決する方法として、Pd系の貴金属に代わりコストの安いNiあるいはNiを主成分とする合金を使用することが公知であり、積層セラミックコンデンサに占める卑金属内部電極品の割合は急増している。Niは卑金属であるので、従来の貴金属の積層セラミックコンデンサの様に酸素雰囲気中で焼成する事は不可能で、低酸素分圧雰囲気中においてNiが酸化されないように焼成しなければならない。セラミックコンデンサ用として公知であるBaTiO₃に代表されるペロブスカイト酸化物は、1000℃以上の高温においてNiの酸化還元平衡酸素分圧以下の雰囲気中に晒されると還元され、絶縁抵抗値が低下したり、電界を印加した状態での信頼性試験、いわゆる負荷寿命での不良率が增大し、コンデンサ用誘電体としての機能を果たさなくなる。

【0007】この課題に対し、これらペロブスカイト酸化物が、AサイトとBサイトに存在するイオンの化学量論比を変化させたり、あるいは結晶格子中にドナーとなって固溶しうる、例えば遷移金属イオン等を添加したりすることによって、前述のような熱処理を行っても還元されにくくなる性質を利用して、ペロブスカイト酸化物と微量の添加物から構成される多くの耐還元性誘電体組成物が考案され、開示されている。以前の耐還元性誘電体組成物は、静電容量の温度変化率が大きいJIS規格F特性が主流であったが、近年積極的な材料開発が行われ、温度変化率が小さいJIS規格B特性或いはEIA規格X7R特性が薄層大容量積層セラミックコンデンサに適用されている。例えば特開平8-124784号公報には主成分としてBaTiO₃を副成分としてMgO、Y₂O₃、BaO及びCaOから選ばれる少なくとも1種とSiO₂とを含有するNi及びNi系合金等の卑金属が使用可能な耐還元性誘電体組成物が開示されている。

【0008】また、特開平9-171938号公報にはBaTiO₃系の主成分に対して、副成分としてMgO、及び焼結助剤成分としてLi₂O-B₂O₃-(Si, Ti)O₂系の酸化物を含有した耐還元性誘電体組成物が開示されている。これにより、静電容量の温度変化率が小さく、しかも安価なNi系の内部電極を使用した大容量の積層セラミックコンデンサが主として16~50VDCの低定格電圧品を中心に商品化されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の耐還元性誘電体組成物は還元雰囲気中で焼成するため

に、主成分であるペロブスカイト酸化物が酸素欠陥を作りやすいという欠点があった。そのため、誘電体の絶縁抵抗が低くなり、CR積が小さくなる傾向にあった。また、同じ焼成炉、同じ焼成条件においてロット内及びロット間での絶縁抵抗のバラツキが大きく、絶縁抵抗の不良が大で量産性が悪かった。このように、絶縁抵抗が低いために沿面でのリークが発生しやすく、寿命試験での劣化が著しかった。

【0010】そこで本発明は以上のような課題を解決し、絶縁抵抗が高く、CR積が大きい耐還元性誘電体セラミック及びその製造方法を提供すると共に、その耐還元性誘電体セラミックを積層セラミックコンデンサに用いて、絶縁抵抗及び耐久信頼性等のばらつきが小さく、中高圧用として優れた特性を有する積層セラミックコンデンサを提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の耐還元性誘電体セラミックは、表面にシリカを主成分とするガラス相の斑点を有することとしたものである。

【0012】また、その製造方法は、チタン酸バリウムまたはチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウムの主成分粉末に、Ca、BaまたはSr、Siを含有する焼結助剤の粒子径を調整して、混合し、焼成して、表面にシリカを主成分とするガラス相の $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の斑点を析出させることとしたものである。

【0013】更に、本発明の積層セラミックコンデンサは、セラミック誘電体層間に内部電極層を備えた基体と、基体の両端部に設けられ、内部電極層と電気的に接続された一対の外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサであって、内部電極層が卑金属で構成されると共に、前記セラミック誘電体層が本発明の耐還元性誘電体セラミックで構成されたこととしたものである。

【0014】

【発明の実施の形態】請求項1記載の発明は、表面にシリカを主成分とするガラス相の斑点を有することを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、絶縁抵抗が高い耐還元性誘電体セラミックが得られるという作用を有する。

【0015】請求項2記載の発明は、請求項1において、斑点が $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、高い絶縁抵抗を安定して維持することができ、強度を維持することができる耐還元性誘電体セラミックが得られるという作用を有する。

【0016】請求項3記載の発明は、請求項1、2において、耐還元性誘電体セラミックの主成分が、チタン酸バリウムであることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、高誘電率系の材料において絶縁抵抗の高い高誘電率系の耐還元性誘電体セラミックが得られると

いう作用を有する。

【0017】請求項4記載の発明は、請求項3において、耐還元性誘電体セラミックの焼結助剤成分が、Ca、Ba、Siであることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、低い温度で焼成された耐還元性誘電体セラミックが得られるという作用を有する。

【0018】請求項5記載の発明は、請求項4において、ガラス相は、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO}$ であることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、絶縁抵抗の高い耐還元性誘電体セラミックが得られるという作用を有する。

【0019】請求項6記載の発明は、請求項3～5において、耐還元性誘電体セラミックが、Dy、Mg、Mnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含むことを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、温度特性や寿命特性が良好な耐還元性誘電体セラミックが得られるという作用を有する。

【0020】請求項7記載の発明は、請求項1、2において、耐還元性誘電体セラミックの主成分が、チタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウムであることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、高周波発熱材の材料において絶縁抵抗の高い低発熱用の耐還元性誘電体組成物が得られるという作用を有する。

【0021】請求項8記載の発明は、請求項7において、耐還元性誘電体セラミックの焼結助剤成分が、Ca、Sr、Siであることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、低い温度で焼成された耐還元性誘電体セラミックが得られるという作用を有する。

【0022】請求項9記載の発明は、請求項8において、ガラス相は、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-SrO}$ であることを特徴とする記載の耐還元性誘電体セラミックであって、絶縁抵抗の高い耐還元性誘電体組成物が得られるという作用を有する。

【0023】請求項10記載の発明は、請求項7～9において、耐還元性誘電体セラミックが、Zr、Co、Mnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含むことを特徴とする耐還元性誘電体セラミックであって、温度特性や寿命特性が良好な耐還元性誘電体セラミックが得られるという作用を有する。

【0024】請求項11記載の発明は、主成分のチタン酸バリウム粉末に、Ca、Ba、Siを含有する焼結助剤の粒子径を調整して、混合し、焼成して、表面にシリカを主成分とするガラス相の $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の斑点を析出させることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、焼成温度を低下させることができ、高い絶縁抵抗を安定して維持でき、強度も維持可能な耐還元性誘電体セラミックを得ることができるという作用を有する。

【0025】請求項12記載の発明は、請求項11において、主成分のチタン酸バリウム粉末に、添加剤として

Dy₂O₃, MgO, Mn₃O₄から選ばれる少なくとも1種以上の粉末を混合することを特徴とする記載の耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、温度特性や寿命特性が良好な耐還元性誘電体セラミックを得ることができるという作用を有する。

【0026】請求項13記載の発明は、請求項11、12において、焼結助剤はコロイド状態濁液として、主成分粉末に混合されることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、Ca, Ba, Siを含有する焼結助剤が、主成分のチタン酸バリウム粉末粒子の周囲に均一に分散されて混合でき、焼成時に局所的な異常反応もなく、緻密な構造の耐還元性誘電体セラミックを得ることができるという作用を有する。

【0027】請求項14記載の発明は、請求項13において、コロイド状態濁液は、Ca, Baの酢酸塩水溶液と、Siの金属アルコキシエタノール溶液とを攪拌混合しながらアンモニア水を滴下して作製されることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、Ca, Ba, Siを含有する焼結助剤を微細な水酸化物として形成することができるという作用を有する。

【0028】請求項15記載の発明は、請求項14において、アンモニア水の濃度によって、コロイド状態濁液のコロイドの粒子径を調整することを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、簡単な方法でコロイドの粒子径を調整できるという作用を有する。

【0029】請求項16記載の発明は、主成分のチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム粉末に、Ca, Sr, Siを含有する焼結助剤の粒子径を調整して、混合し、焼成して、表面にシリカを主成分とするガラス相の20μm~200μmの斑点を析出させることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、焼成温度を低下させることができ、高い絶縁抵抗を安定して維持でき、強度も維持可能な耐還元性誘電体セラミックを得ることができるという作用を有する。

【0030】請求項17記載の発明は、請求項16において、主成分のチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム粉末に、添加剤としてZrO₂, CoO, Mn₃O₄から選ばれる少なくとも1種以上の粉末を混合することを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、温度特性や寿命特性が良好な耐還元性誘電体セラミックを得ることができるという作用を有する。

【0031】請求項18記載の発明は、請求項16、17において、焼結助剤はコロイド状態濁液として、主成分粉末に混合されることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、Ca, Sr, Siを含有する焼結助剤が、主成分のチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム粉末粒子の周囲に均一に分散されて混合でき、焼成時に局所的な異常反応もなく、緻密な構造の耐還元性誘電体セラミックを得ることができるという作用を有する。

【0032】請求項19記載の発明は、請求項18において、コロイド状態濁液は、Ca, Srの酢酸塩水溶液と、Siの金属アルコキシエタノール溶液とを攪拌混合しながらアンモニア水を滴下して作製されることを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、Ca, Sr, Siを含有する焼結助剤を微細な水酸化物として形成することができるという作用を有する。

【0033】請求項20記載の発明は、請求項19において、アンモニア水の濃度によって、コロイド状態濁液のコロイドの粒子径を調整することを特徴とする耐還元性誘電体セラミックの製造方法であって、簡単な方法でコロイドの粒子径を調整できるという作用を有する。

【0034】請求項21記載の発明は、セラミック誘電体層間に内部電極層を備えた基体と、基体の両端部に設けられ、内部電極層と電気的に接続された一対の外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサであって、内部電極層が卑金属で構成されると共に、セラミック誘電体層が請求項1~10いずれか1記載の耐還元性誘電体セラミックで構成されたことを特徴とする積層セラミックコンデンサであって、絶縁抵抗が高いために、沿面リークせず、破壊電圧が高く、寿命テストに優れた積層セラミックコンデンサを実現できるという作用を有する。

【0035】請求項22記載の発明は、請求項21において、内部電極層を構成する卑金属が、NiまたはNi合金であることを特徴とする記載の積層セラミックコンデンサであって、安価な積層セラミックコンデンサを実現できるという作用を有する。

【0036】請求項23記載の発明は、請求項21、22において、一対の外部電極に端子をそれぞれ接続し、基体及び外部電極と、端子の一部とを外装材で埋設したことを特徴とする積層セラミックコンデンサであって、耐回路基板曲げ性等の機械的応力に対して優れた耐久性を有する積層セラミックコンデンサを実現できるという作用を有する。

【0037】請求項24記載の発明は、請求項21、22において、一対の外部電極にリード線をそれぞれ接続し、基体及び外部電極と、リード線の一部とを外装材で埋設したことを特徴とする積層セラミックコンデンサであって、耐回路基板曲げ性等の機械的応力に対して極めて優れた耐久性を有する積層セラミックコンデンサを実現できるという作用を有する。

【0038】このような本発明の耐還元性誘電体セラミックを構成する各材料及び製造方法について説明する。

【0039】耐還元性誘電体セラミックは、耐還元性誘電体組成物を焼成することにより得られるものである。本発明に用いられる還元性誘電体組成物は、チタン酸バリウム(BaTiO₃)、チタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム(SrTiO₃-CaTiO₃)等の主成分に、Dy₂O₃, MgO, Mn₃O₄, ZrO₂, CoO, Mn₃O₄等の添加剤を適宜添加し、Ca, Ba, S

r, Si成分等の焼結助剤を混合するものである。

【0040】本発明に用いられる耐還元性誘電体組成物の主成分について説明すると、高誘電率系の材料としてチタン酸バリウム、低発熱材料としてチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウムを用いることができる。ここで、チタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウムは、 $0.61\text{SrTiO}_3-0.39\text{CaTiO}_3$ であることが好ましい。また、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム等の主成分の粉末は、平均粒子径と粒子径分布の幅が小さいものが好ましい。また、反応性についてはそれが小さい方がB特性あるいはX7R特性の発現が容易であるので、結晶化度の高い粉末を使用するのが好ましい。なお、チタン酸バリウム粉末を製造する工程において混入する不純物には、バリウム以外のアルカリ土類金属や鉄、珪素及びアルミニウム等があるが、これら不純物は数千ppmのオーダーで含有されていても特に支障はない。また、更に、主成分としては、これらチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム以外の材料を用いてもよい。

【0041】また、本発明に用いられる耐還元性誘電体組成物の添加剤としては、 Dy_2O_3 、 MgO 、 Mn_3O_4 、 ZrO_2 、 CoO 、 Mn_3O_4 等である。特に、主成分をチタン酸バリウムとする場合には、 Dy_2O_3 、 MgO や Mn_2O_3 等を添加し、主成分をチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウムとする場合には、 ZrO_2 、 CoO や Mn_2O_3 等を添加することによって、温度特性や寿命特性を良好化させることができる。

【0042】即ち、本発明ではチタン酸バリウムに耐還元性を持たせ、温度特性や寿命特性を良好化させるために、 Dy_2O_3 、 MgO や Mn_2O_3 等を微量添加し、また、低発熱材料のチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウムに耐還元性を持たせ、温度特性や寿命特性を良好化させるために、 ZrO_2 、 CoO や Mn_2O_3 等を微量添加することが好ましい。

【0043】また、焼結助剤としては、Ca, Ba, Sr, Siの酸化物があげられるが、これら焼結助剤は、主成分と添加剤を混合した粉末に添加される。そして、主成分チタン酸バリウム粉末には、Ca, Ba, Siを焼結助剤とし、主成分チタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム粉末には、Ca, Sr, Siを焼結助剤とすることが好ましい。また、焼結助剤の主成分、添加剤混合粉末への添加方法としては、焼結助剤をコロイド状懸濁液の状態に添加することが好ましい。

【0044】このコロイド状懸濁液の添加について、主成分チタン酸バリウム粉末に、Ca, Ba, Siの焼結助剤を添加する場合で説明すると、Ca及びBaの酢酸塩水溶液とSiの金属アルコキシドエタノール溶液を攪拌混合しながら、濃度を変化させたアンモニア水等の共沈剤を滴下してCa, Ba及びSi成分を含む凝集コロ

イド状の溶液を作製し、コロイド状懸濁液のコロイドを熟成させ、これを主成分のチタン酸バリウム粉末及び Dy_2O_3 、 MgO や Mn_2O_3 等の微量の添加剤と共に混合し、乾燥して、耐還元性誘電体組成物粉末を作製する。

【0045】このようにコロイド状懸濁液として添加することによって、Ca, Ba及びSiを含有する微粒子が適度に分散され、主成分であるチタン酸バリウム粒子の周辺に適度にこの成分が存在するため、焼成時にシリカ主成分とするガラス相の斑点が析出し、絶縁抵抗の高い耐還元性誘電体セラミックが得られる。

【0046】更に具体的に説明すると、誘電体組成物の主成分・添加剤混合粉末と混合するコロイド状懸濁液の出発材料であるCa, Ba及びSrの酢酸塩及びSiのアルコキシドは一般的の市販品が使用可能である。なお、これらに含有される不純物は似通った化学的性質を有する金属であるため、前述のチタン酸バリウムと同様に数千ppmのオーダーで含有されていても特に支障はない。また、アルコキシドを溶解させるエタノールも一般的な市販品が使用できる。

【0047】これら酢酸塩やアルコキシドは水-エタノール溶液中で水和したイオンとして存在し、後のアンモニア水の滴下によって微細な水酸化物をコロイド状懸濁液の形で生成し、これを主成分のチタン酸バリウム等と混合するものである。

【0048】また、コロイドの粒子径を調整するために、アンモニア水の濃度を1~10モル/リットルの間でコントロールする。これによって、焼成時にシリカを主成分とするガラス相の斑点の大きさをコントロールすることが可能である。

【0049】また、焼結助剤の添加量は、Ca, Ba（或いはSr）に関しては、チタン酸バリウム（或いはチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム）100モルに対しCa, Ba（或いはSr）成分の内少なくとも1種が1.5モルを超えると誘電率が低下すると共に高温負荷寿命が劣化し、また0.5モル未満になると焼結助剤としての効果が得られず、焼成による緻密化が不完全となり最適焼成温度が高くなる。Si成分に関しても同様に、3.0モルを超えると誘電率が低下すると共に高温負荷寿命が劣化し、また1.0モル未満になると焼結助剤としての効果が得られず、焼成による緻密化が不完全となる。

【0050】よって、本発明の焼結助剤の添加量としては、誘電体組成物の主成分に対してCa, Ba及びSr成分は1.2モル、Si成分も1.2モルとすることが好ましい。

【0051】なお、焼結助剤はコロイド状懸濁液の形で生成し、これを主成分等の粉末と混合した場合で説明したが、コロイド状懸濁液とせず、各成分の焼結助剤を粉体そして主成分等の粉末と混合する方法でもよい。その場合には、焼成時にシリカを主成分とするガラス相の斑

点の大きさをコントロールするため、混合する焼結助剤粉体を適宜分級して調整する。しかし、焼結助剤を粉体で主成分等と混合する場合、主成分粉末粒子の周囲に適度に分散させることは、コロイド状態濁液を用いる場合に比べ容易ではないので、コロイド状態濁液を用いる事が好ましい。

【0052】次に、耐還元性誘電体セラミックの表面に析出するシリカを主成分とするガラス相の斑点について説明する。このガラス相の斑点は、平均径が20~200 μm の範囲内にあるものである。また、この斑点の平均径は40~180 μm が更に好ましい。そして、20 μm 以下では絶縁抵抗が低くなり、200 μm 以上では素子の強度が弱くなる。なお、本発明における斑点の平均径は、斑点の最大径と最小径をたして2で割った値である。更に、このシリカを主成分とするガラス相は、チタン酸バリウムを主成分とし、焼結助剤にCa、Ba、Si成分を用いた場合では、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO}$ である。また、チタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウムを主成分とし、焼結助剤成分としてCa、Sr、Siを用いた場合は、ガラス相は、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-SrO}$ である。

【0053】そして、本発明の耐還元性誘電体セラミックは、表面に析出するシリカ主成分とするガラス相の斑点を有することにより、絶縁抵抗の高い成分の斑点が適度に分散されることにより、誘電体の絶縁抵抗が高くなり、積層セラミックコンデンサに電圧を印加した際に、沿面開始電圧が高くなった。それに伴い、空気中の絶縁破壊電圧も向上した。

【0054】また、本発明の耐還元性誘電体セラミックを用いた積層セラミックコンデンサは、そのセラミック誘電体層が、上述した耐還元性誘電体セラミックで構成されるものである。

【0055】以下、本発明の積層セラミックコンデンサについて、図面を参照しながら詳しく説明する。

【0056】(実施の形態1) 図1は本発明の実施の形態1における積層セラミックコンデンサの斜視図であり、図2は本発明の実施の形態1における積層セラミックコンデンサを示す断面図である。図1、2において、1は基体、2はセラミック誘電体層、3はガラス相の斑点、4は内部電極層、5は下層外部電極、6は上層外部電極である。100は積層セラミックコンデンサを示す。

【0057】図1に示すように、積層セラミックコンデンサ100は、基体1のセラミック誘電体層2の表面にガラス相の斑点3を有するものである。また、図2に示すように、基体1は、セラミック誘電体層2間に内部電極層4を備えた積層体であり、積層体である基体1の両端部に、内部電極層4と電氣的に接続された一対の下層外部電極5を備えている。更に、下層外部電極5の上には上層外部電極6が形成されている。

【0058】セラミック誘電体層2は、上述した耐還元性誘電体セラミックが用いられる。そして、ガラス相の斑点3も上述したように、シリカを主成分とし、平均径が20~200 μm の範囲内にあるものである。

【0059】内部電極層4は、Ag、Pd等の貴金属ではなく、卑金属で構成され、Cu、Ni等も用いることができ、NiまたはNi合金であることが好ましい。また、下層外部電極5もNiまたはNi合金であることが好ましい。上層外部電極6はAgが好ましく、更に、この上層外部電極6の上に、Ni、Snを順次鍍金して積層してもよい。

【0060】(実施の形態2) 図3は本発明の実施の形態2におけるモールド型の積層セラミックコンデンサの断面図であり、7は外装材、8は端子である。また、200はモールド型の積層セラミックコンデンサである。なお、本実施の形態2においては、実施の形態1で説明した部分には同様の符号を付しており、説明を省略する。

【0061】図3に示すように、モールド型の積層セラミックコンデンサ200では、チップ型の積層セラミックコンデンサ100の上層外部電極6に端子8が接続され、更に、積層セラミックコンデンサ100と端子8の一部が、熱硬化型樹脂等で構成された外装材7に埋設された構成となっている。

【0062】即ち、外装材7に埋込まれた積層セラミックコンデンサ100の両端部から導電性の端子8が引出され、端子8を介して回路基板に表面実装できるように構成される。そして、モールド型の積層セラミックコンデンサ200のように、外装材7で埋込みモールド型にすることによって、高い信頼性と優れた表面実装性を実現することができる。

【0063】(実施の形態3) 図4は本発明の実施の形態3におけるリード型の積層セラミックコンデンサの断面図であり、9はリード線、10は半田である。また、300はリード型の積層セラミックコンデンサである。なお、本実施の形態3においても、実施の形態1で説明した部分には同様の符号を付しており、説明を省略する。

【0064】図4に示したように、リード型の積層セラミックコンデンサ300では、チップ型の積層セラミックコンデンサ100の上層外部電極6にリード線9が半田10で接続され、更に、積層セラミックコンデンサ100とリード線9の一部が、外装材7に埋設された構成となっている。

【0065】即ち、外装材7に埋込まれた積層セラミックコンデンサ100の両端部から導電性のリード線9が引出され、リード線9を介して回路基板に半田付けできるように構成されている。そして、リード型の積層セラミックコンデンサ300は、回路基板にはリード線9が半田付けされるため、耐基板曲げ等の機械的応力が一切

印加されず、回路設計上優位性のあるものとなる。

【0066】

【実施例】次に、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例等により、なんら限定されるものではない。

【0067】（実施例1）はじめに主成分のチタン酸バリウム粉末と添加剤である Dy_2O_3 と、 MgO と、 Mn_3O_4 との配合物と、 Ca 、 Ba 及び Si より成る焼結助剤成分のコロイド状態懸濁液をボールミルで混合して各々の出発原料粉末を作製する。

【0068】次に、作製した粉末を使用して、形状が3216サイズで定格電圧が630VDCを保証し1000PFの静電容量値が取得可能な積層セラミックコンデンサを試作して総合評価する。

【0069】以下に積層セラミックコンデンサの詳細な試作手順と評価方法について説明する。

【0070】主成分である平均粒子径0.3 μm チタン酸バリウム粉末（100モル）に対して、添加剤である Dy_2O_3 （0.5モル）、 MgO （0.01モル）及び Mn_3O_4 （0.01モル）の各粉末を電子天秤で所定量を秤量し、5mm ϕ の ZrO_2 質ボールが350g入った内容積が600CCのポリエチレン製ポットミル中に投入する。

【0071】次に Ba 、 Ca の酢酸塩及びTEOS（テトラエトキシシラン）の所定量を電子天秤で秤量した後、酢酸塩は100CCの純水に、またTEOSは150CCのエタノールに別々に溶解させる。

【0072】そして、該水溶液をエタノール溶液中に投入して攪拌を続けながら1～10規定のアンモニア水を所定量滴下し、攪はん時間を変化させて、焼結助剤成分（ガラス相）より成る8種類のコロイド状態懸濁液を得た。この時、アンモニア水の濃度を上記した範囲で変化させることによって、コロイド粒子の粒径を調整する。

【0073】次に、該コロイド状態懸濁液を上記ボールミル中に投入し100rpmの回転速度で20時間混合した。混合物は150メッシュのシルクスクリーンで濾過して、テフロン（登録商標）シートを敷いたステンレスバット中に投入し、ドラフト中で加温しながらエタノール分を揮発させ、アルミ泊で蓋をして150 $^{\circ}C$ の温度で乾燥した。

【0074】乾燥した塊状物はアルミナ乳鉢中で解砕した後、32メッシュのナイロン篩を通過してアルミナ製坩堝に入れて400 $^{\circ}C$ ／2時間（昇降温速度：200 $^{\circ}C$ ／H）の条件で熱処理してスラリー用粉末とした。

【0075】次に、内容積が600CCのポリエチレン製ポットミル中にスラリー用粉末100gと、溶剤として作用する酢酸ブチル、2-n-ブトキシエタノール及びエタノールさらに可塑剤として作用するブチルベンジルフタレートをそれぞれ所定量投入し、10mm ϕ ZrO_2 ボール440gを用いて100rpmの回転速度で

6時間混合することにより湿潤した。6時間湿潤後、スラリーをスポイドで平滑なガラス板上に滴下して、成膜し、光学顕微鏡で分散状態を観察して凝集がないことを確認した。そして、湿潤が完了した上記ボールミルに、ポリビニルブチラル樹脂より成るビヒクルを50g投入し100rpmの回転速度で12時間混合してシート成形用スラリーとした。ここで、ポリビニルブチラル樹脂と可塑剤としてのブチルベンジルフタレートの合計比率は粉末に対して9～18重量%の範囲内であれば後の積層工程で良好な転写性が得られる。

【0076】次に、該スラリーを150メッシュのシルクスクリーンで濾過した後、75 μm の基体上に成膜して20～25 μm の厚みを有するセラミック生シートを得た。そして、該セラミック生シートと、Niペーストより作製した内部電極シートを用いて転写工法により所定の層数に積層した後、切断してグリーンチップを得た。ここで、セラミック生シートの厚みは10～60 μm の範囲内であれば工程管理上差し支えない。また、使用するNiペースト中のNiは気相法若しくは液相法により合成されたもの、或いは両方法により合成されたものの混合物を使用できる。

【0077】次に、湿式法で得られたグリーンチップの面取りを実施した。まず、可塑剤であるブチルベンジルフタレートを揮発させる為にグリーンチップを160～200 $^{\circ}C$ の温度で、重量減少率が4～8%の範囲内になる様に熱処理した。そして、このグリーンチップを400CCの純水と専用のメディアと共に面取り専用のポットに投入し、205rpmで4～7分間回転した後、該グリーンチップを120 $^{\circ}C$ で乾燥した。なお、純水中での面取りでグリーンチップに不具合が生じる場合は、例えばグリーンチップの重量減少率が1～4%の範囲内になる様に熱処理した後、専用のメディアと共に ZrO_2 質ポット中に投入して所定の回転速度で回転するいわゆる乾式法を採用する。

【0078】面取りしたグリーンチップの両端面にNi外電ペーストを塗布し120 $^{\circ}C$ で10分間乾燥して脱脂した。脱脂は、該グリーンチップをAS-2100ジルコニア粉末を敷いた焼成専用のジルコニアコートさや中に投入して、 N_2 ガス中で400 $^{\circ}C$ で4時間保持して実施した。そして、回転式雰囲気炉により還元雰囲気焼成を実施した。グリーンガス、 CO_2 及び N_2 により調整したNiの平衡酸素分圧よりも2桁低い酸素分圧雰囲気中で1250 $^{\circ}C$ の温度で2時間保持した。なお、グリーンチップの両端面に塗布するNiペーストは該チップとの良好な密着性を確保する為、チップを形成しているセラミックと同材質のセラミック粉末を10～20重量%含有させても差し支えない。

【0079】そして、焼成したチップの両端面にAgを塗布して大気中600 $^{\circ}C$ の温度で焼き付けた後、Ni鍍金を施し、更にその上にSn鍍金を施して積層セラミッ

クコンデンサを完成させた。また、外部電極としてCuを使用することも可能で、この場合Cuペーストを塗布し、N₂雰囲気中900℃で約つけた後、Agの時と同様に鍍金を施せばよい。

【0080】次に、試作した積層セラミックコンデンサの電気特性を評価した。静電容量(Cap)と誘電体損失(tanδ)はYHP製LCRメータ4284Aを使用して1V/1KHzの信号電圧下で測定した。絶縁抵抗値(IR)はアドバンテスト社製絶縁抵抗計R8340Aを使用して500VDCを1分間印加して測定し

た。絶縁破壊電圧(BDV)は菊水電子製耐圧計を使用して空气中で直流破壊電圧を測定した。静電容量と誘電体損失は各々20個測定に供し、絶縁抵抗値と絶縁破壊電圧は各々10個測定し、平均値を算出してそれらの結果を(表1)に示した。さらに、表面に析出した斑点の成分の定性をEPMA(X線マイクロアナライザー)を用いて行ったところ、SiとCaとBaが検出された。

【0081】

【表1】

RUN NO.	斑点平均径 (μm)	容量 (pF)	tanδ (%)	絶縁抵抗 (×10 ¹⁰ Ω)	直流破壊電圧 (Kv)	沿面リーク	三点曲げ強度 (kg/cm ²)
1	11	9950	0.65	10	2.0	有	20
2	20	1003	0.64	75	4.2	無	19
3	42	10020	0.67	95	4.5	無	22
4	65	10530	0.66	100	4.3	無	20
5	123	9725	0.68	150	4.2	無	20
6	179	10150	0.62	100	4.6	無	19
7	201	10350	0.70	80	4.5	無	18
8	225	9850	0.71	70	2.8	無	7

【0082】(表1)より明らかな様に、斑点の平均径が20μmよりしたになると絶縁抵抗が低く、破壊電圧が低くなった。このとき沿面放電も発生した。斑点の平均径が200μmより大きくなると素子の三点曲げ強度が著しく低くなり、破壊電圧も低くなった。ちなみに、斑点径225μmのものは撓み試験を実施したところ規格値以下で容量ダウン(破壊)した。このことから、斑点のガラス相がSiO₂-CaO-BaOガラス相の斑点が絶縁抵抗低化に寄与することは明らかである。

【0083】以上のことから、この斑点の平均径が20~200μm、好ましくは40~180μmであることが望ましい。この斑点径の範囲で作られた積層セラミックコンデンサは良好な焼結性と電気特性とを有し、またEIA規格X7R特性及びJIS規格B特性を満足し、形状が3216サイズで定格電圧が630VDCを保証し、10000PFの静電容量値を有する中高圧用積層セラミックコンデンサとして使用可能なものであった。

【0084】以上のように、本発明の耐還元性誘電体セラミックは、良好な焼結性と電気特性を有し、内部電極としてNiを用いた中高圧用積層セラミックコンデンサを実現することができる。

【0085】(実施例2) 実施例1と同様にして主成分のチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム粉末と添加剤であるZrO₂とMn₃O₄との配合物と、Ca、Sr及びSiより成る焼結助剤成分のコロイド状態濁液をボールミルで混合して各々の出発原料粉末を作製す

る。

【0086】次に、作製した粉末を使用して、形状が3216サイズで定格電圧が630VDCを保証し22PFの静電容量値が取得可能な積層セラミックコンデンサを試作して総合評価する。

【0087】以下に積層セラミックコンデンサの詳細な試作手順と評価方法について説明する。

【0088】主成分である平均粒子径0.3μmのチタン酸ストロンチウム-チタン酸カルシウム(0.61SrTiO₃-0.39CaTiO₃)粉末(100モル)に対して、添加剤であるZrO₂(0.5モル)、Mn₃O₄(0.01モル)の各粉末を電子天秤で所定量を秤量し、5mmφのZrO₂質ボールが350g入った内容積が600CCのポリエチレン製ポットミル中に投入する。次にSr、Caの酢酸塩及びTEOS(テトラエトキシシラン)の所定量を電子天秤で秤量した後、酢酸塩は100CCの純水に、またTEOSは150CCのエタノールに別々に溶解させる。そして、該水溶液をエタノール溶液中に投入して攪拌を続けながら1~10規定のアンモニア水を所定量滴下し、攪はん時間を変化させて、焼結助剤成分(ガラス相)より成る8種類のコロイド状態濁液を得た。

【0089】次に、該コロイド状態濁液を上記ボールミル中に投入し100rpmの回転速度で20時間混合した。混合物は150メッシュのシルクスクリーンで濾過して、テフロンシートを敷いたステンレスバット中に投

入し、ドラフト中で加温しながらエタノール分を揮発させ、アルミ泊で蓋をして150℃の温度で乾燥した。乾燥した塊状物はアルミナ乳鉢中で解砕した後、32メッシュのナイロン篩を通過してアルミナ製坩堝に入れて400℃/2時間（昇降温速度：200℃/H）の条件で熱処理してスラリー用粉末とした。

【0090】次に、内容積が600CCのポリエチレン製ポットミル中にスラリー用粉末100gと、溶剤として作用する酢酸ブチル、2-*n*-ブトキシエタノール及びエタノールさらに可塑剤として作用するブチルベンジルフタレートそれぞれ所定量投入し、10mmφZrO₂ボール440gを用いて100rpmの回転速度で6時間混合することにより湿潤した。6時間湿潤後、スラリーをスポイドで平滑なガラス板上に滴下して、成膜し、光学顕微鏡で分散状態を観察して凝集がないことを確認した。そして、湿潤が完了した上記ボールミルに、ポリビニルブチラル樹脂より成るビヒクルを50g投入し100rpmの回転速度で12時間混合してシート成形用スラリーとした。ここで、ポリビニルブチラル樹脂と可塑剤としてのブチルベンジルフタレートの合計比率は粉末に対して9～18重量%の範囲内であれば後の積層工程で良好な転写性が得られる。

【0091】次に、該スラリーを150メッシュのシルクスクリーンで濾過した後、75μmの基体上に成膜して20～25μmの厚みを有するセラミック生シートを得た。そして、該セラミック生シートと、Niペーストより作製した内部電極シートを用いて転写工法により所定の層数に積層した後、切断してグリーンチップを得た。ここで、セラミック生シートの厚みは10～60μmの範囲内であれば工程管理上差し支えない。また、使用するNiペースト中のNiは気相法若しくは液相法により合成されたもの、或いは両方法により合成されたものの混合物を使用できる。

【0092】次に、湿式法で得られたグリーンチップの面取りを実施した。まず、可塑剤であるブチルベンジルフタレートを揮発させる為にグリーンチップを160～200℃の温度で、重量減少率が4～8%の範囲内になる様に熱処理した。そして、このグリーンチップを400CCの純水と専用のメディアと共に面取り専用のポットに投入し、205rpmで4～7分間回転した後、該グリーンチップを120℃で乾燥した。なお、純水中で

の面取りでグリーンチップに不具合が生じる場合は、例えばグリーンチップの重量減少率が1～4%の範囲内になる様に熱処理した後、専用のメディアと共にZrO₂質ポット中に投入して所定の回転速度で回転するいわゆる乾式法を採用する。

【0093】面取りしたグリーンチップの両端面にNi外電ペーストを塗布し120℃で10分間乾燥して脱脂した。脱脂は、該グリーンチップをAS-2100ジルコニア粉末を敷いた焼成専用のジルコニアコートさや中に投入して、N₂ガス中で400℃で4時間保持して実施した。そして、回転式雰囲気炉により還元雰囲気焼成を実施した。グリーンガス、CO₂及びN₂により調整したNiの平衡酸素分圧よりも2桁低い酸素分圧雰囲気中で1250℃の温度で2時間保持した。なお、グリーンチップの両端面に塗布するNiペーストは該チップとの良好な密着性を確保する為、チップを形成しているセラミックと同材質のセラミック粉末を10～20重量%含有させても差し支えない。

【0094】そして、焼成したチップの両端面にAgを塗布して大気中600℃の温度で焼き付けた後、Ni鍍金を施し、更にその上にSn鍍金を施して積層セラミックコンデンサを完成させた。また、外部電極としてCuを使用することも可能で、この場合Cuペーストを塗布し、N₂雰囲気中900℃で焼き付けた後、Agの時と同様に鍍金を施せばよい。

【0095】次に、試作した積層セラミックコンデンサの電気特性を評価した。静電容量(Cap)と誘電体損失(tanδ)はYHP製LCRメータ4284Aを使用して1V/1KHzの信号電圧下で測定した。絶縁抵抗値(IR)はアドバンテスト社製絶縁抵抗計R8340Aを使用して500VDCを1分間印加して測定した。絶縁破壊電圧(BDV)は菊水電子製耐圧計を使用して空気中で直流破壊電圧を測定した。静電容量と誘電体損失は各々20個測定に供し、絶縁抵抗値と絶縁破壊電圧は各々10個、温度変化率は2個測定し、平均値を算出してそれらの結果を(表2)に示した。さらに、表面に析出した斑点の成分の定性をEPMA(X線マイクロアナライザー)を用いて行ったところ、SiとCaとSrが検出された。

【0096】

【表2】

RUN NO.	点平均径 (μm)	容量 (pF)	Q	絶縁抵抗 ($\times 10^{10}\Omega$)	直流破壊電圧 (Kv)	沿面リーク	三点曲げ強度 (kg/cm^2)
9	10	22	1500	12	2.0	有	25
10	20	21	1800	95	6.3	無	27
11	41	20	2000	130	7.0	無	29
12	66	23	1900	420	8.1	無	28
13	121	22	1850	400	9.5	無	27
14	180	23	1950	200	11.0	無	26
15	202	23	2150	250	8.2	無	22
16	226	24	1900	175	3.5	無	12

【0097】(表2)より明らかな様に、実施例1と同様な結果が得られた。斑点の平均径が $20\mu\text{m}$ よりしたになると絶縁抵抗が低く、破壊電圧が低くなった。このとき沿面放電も発生した。斑点の平均径が $200\mu\text{m}$ より大きくなると素子の三点曲げ強度が著しく低くなり、破壊電圧も低くなった。ちなみに、斑点径 $226\mu\text{m}$ のものは撓み試験を実施したところ規格値以下で容量ダウン(破壊)した。このことから、斑点のガラス相が $\text{SiO}_2\text{-CaO-SrO}$ ガラス相の斑点が絶縁抵抗良化に寄与することは明らかである。以上のことから、この斑点の平均径は $20\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $40\sim 180\mu\text{m}$ であることが望ましい。この斑点径の範囲で作られた積層セラミックコンデンサは良好な焼結性と電気特性とを有し、またEIA規格X7R特性及びJIS規格B特性を満足し、形状が3216サイズで定格電圧が 630VDC を保証し、 22PF の静電容量値を有する低発熱用中高压用積層セラミックコンデンサとして使用可能なものであった。

【0098】以上のように、本発明の耐還元性誘電体セラミックは、良好な焼結性と電気特性を有し、内部電極としてNiを用いた低発熱用中高压用積層セラミックコンデンサを実現することができる。

【0099】

【発明の効果】以上の様に本発明によれば、セラミック誘電体層の表面にシリカを主成分とするガラス相の平均径 $20\sim 200\mu\text{m}$ の斑点が析出しているために、このセラミック誘電体を使用した中高压用積層セラミックコンデンサは絶縁抵抗や破壊電圧が高く沿面放電しない。このため、電気的特性、耐久信頼性及び安全性に優れた中高压用積層セラミックコンデンサが得られる。

【0100】更に、絶縁抵抗が高く、CR積が大きい耐還元性誘電体セラミック及びその製造方法を提供できると共に、その耐還元性誘電体セラミックを積層セラミックコンデンサに用いて、絶縁抵抗及び耐久信頼性等のばらつきが小さく、中高压用として優れた特性を有する積層セラミックコンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における積層セラミックコンデンサの斜視図

【図2】本発明の実施の形態1における積層セラミックコンデンサを示す断面図

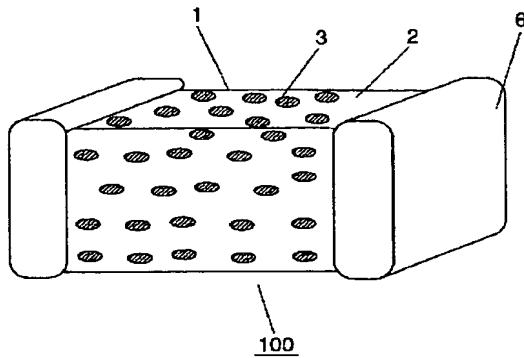
【図3】本発明の実施の形態2におけるモールド型の積層セラミックコンデンサの断面図

【図4】本発明の実施の形態3におけるリード型の積層セラミックコンデンサの断面図

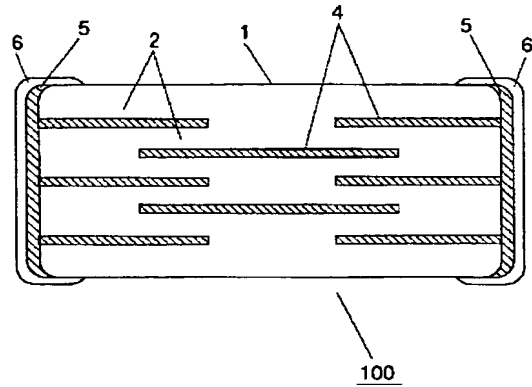
【符号の説明】

- 1 基体
- 2 セラミック誘電体層
- 3 ガラス相の斑点
- 4 内部電極層
- 5 下層外部電極
- 6 上層外部電極
- 7 外装材
- 8 端子
- 9 リード線
- 10 半田
- 100 積層セラミックコンデンサ
- 200 モールド型の積層セラミックコンデンサ
- 300 リード型の積層セラミックコンデンサ

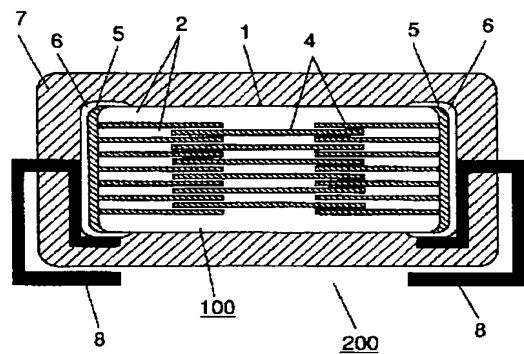
【図1】



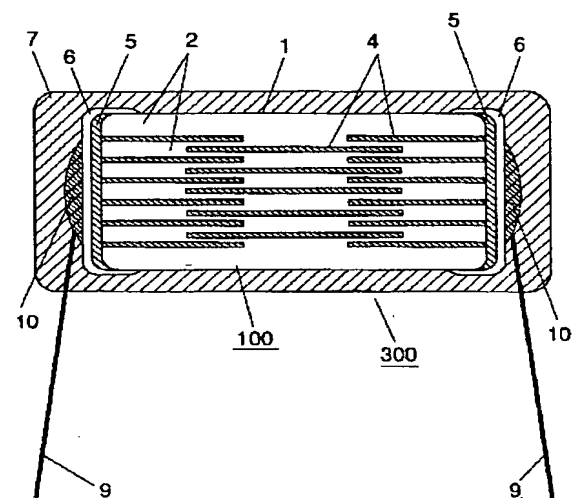
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H01G 4/30

識別記号
301

F I
H01G 4/30

テマコード (参考)
301B
301J

- (72) 発明者 山本 益裕
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
- (72) 発明者 金山 熊夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07
AA11 AA12 AA19 AA22 AA30
AA39 BA09 BA21 BA26 CA03
GA04 GA05
5E001 AB03 AC09 AE00 AE02 AE03
AE04 AF02 AF03 AF06 AG01
5E082 AA01 AA02 AB03 BB04 BC14
BC38 EE04 EE23 EE35 FG26
GG04 GG08 GG10 GG26 GG28
HH27 HH47 JJ03 JJ07 JJ23
JJ27 MM28 PP09

THIS PAGE BLANK (USPTO)